

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 751**

51 Int. Cl.:

C08F 8/48 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 20/12 (2006.01)

C08F 22/40 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

H01L 31/055 (2014.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09798888 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2358765**

54 Título: **Polímeros imidizados que contienen grupos luminiscentes y método para su obtención**

30 Prioridad:

19.12.2008 IT MI20082276

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.06.2016

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**PROTO, ANTONIO ALFONSO;
FUSCO, ROBERTO;
SALVALAGGIO, MARIO y
OTTIMOFIGLIORE, GIACOMO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 572 751 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros imidizados que contienen grupos luminiscentes y método para su obtención

La presente invención se refiere a polímeros imidizados que contienen grupos luminiscentes y el método para su obtención. En particular, la presente invención se refiere a polímeros y copolímeros fotoactivos de monómeros
5 acrílicos que comprenden grupos imida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente, preferiblemente fotoluminiscente.

La presente invención se refiere además a los convertidores de espectro basados en polímeros imidizados que contienen grupos luminiscentes.

La presente invención cae dentro del campo de los materiales fotoactivos que se pueden usar en la construcción de dispositivos para la explotación de la energía solar (en lo sucesivo denominados "dispositivos solares"), tales como,
10 por ejemplo, células fotovoltaicas y células fotoelectrolíticas.

En el estado de la técnica, una de las principales limitaciones para la explotación de la energía de la radiación solar está representada por la capacidad de los dispositivos solares de absorber de manera óptima y exclusiva radiaciones con una longitud de onda que cae dentro de un estrecho intervalo espectral.

Frente a un intervalo espectral de radiación solar que se extiende desde longitudes de onda de aproximadamente 300 nm a longitudes de onda de aproximadamente 2.500 nm, las células solares basadas en silicio cristalino, por ejemplo, tienen una área de absorción óptima (espectro eficaz) dentro del intervalo de 900 - 1.100 nm, mientras que las células solares de polímeros son susceptibles de sufrir daños si se exponen a radiaciones con longitudes de onda menores de 500 nm, debido a que los fenómenos de fotodegradación inducida llegan a ser significativos por debajo de este límite.
15 20

Con el fin de superar estos inconvenientes, se han desarrollado dispositivos que, cuando se interponen entre la fuente de radiación de luz (sol) y el dispositivo solar, absorben selectivamente las radiaciones incidentes con longitudes de onda fuera del espectro eficaz del dispositivo, emitiendo de nuevo la energía absorbida en forma de fotones con una longitud de onda dentro del espectro eficaz. Estos dispositivos se denominan "convertidores de espectro" o "concentradores" luminiscentes. Cuando la energía de los fotones emitidos de nuevo desde el convertidor es mayor que la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia, que comprende la absorción de la radiación solar y su posterior emisión de nuevo de los fotones con una longitud de onda inferior, se denomina también proceso de "conversión ascendente". Cuando, por el contrario, la energía de los fotones emitidos desde el convertidor es menor que la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia se define como proceso de "conversión descendente".
25 30

Los convertidores de espectro conocidos en el estado de la técnica consisten típicamente en un soporte hecho de un material transparente a las radiaciones solares con frecuencias que caen dentro del intervalo de frecuencias del espectro eficaz del dispositivo solar, que contiene grupos cromóforos luminiscentes consistentes en moléculas orgánicas o complejos metálicos (por ejemplo, vidrio polimérico o inorgánico).

Los grupos cromóforos se pueden depositar sobre el soporte de vidrio en la forma de una película delgada o, como en el caso de los materiales poliméricos, se pueden dispersar dentro de la matriz polimérica. Es posible que los diferentes grupos cromóforos (con absorción y/o emisión en diferentes bandas) se combinen entre sí con el fin de interceptar un espectro de radiación más amplio, ya sea por distribución en varias capas con diferentes composiciones, o por dispersión de diversos cromóforos en la masa del polímero.
35 40

La preparación de los convertidores de espectro por dispersión de las especies cromóforas dentro de la matriz polimérica tiene varias desventajas. En particular, esta técnica no garantiza una dispersión homogénea de las especies cromóforas en la matriz polimérica. Además, las especies cromóforas dispersas también son objeto de fenómenos de segregación o de difusión dentro de la matriz polimérica con la consiguiente reducción en la eficacia del convertidor de espectro.

Desde hace algún tiempo se conocen en la técnica varios procesos de imidización en una masa fundida de polímero. Estos procesos se basan en reacciones de imidización de polímeros llevadas a cabo a una temperatura mayor que su punto de fusión usando reactivos basados en aminas, amidas o compuestos capaces de generar estas especies (véanse por ejemplo los Documentos de Patente de Números US 4.968.755, IT 1.224.419 y IT 1.227.704). Los procesos de imidización se usan para la mejora de las propiedades físico-químicas de los polímeros, en particular para el aumento de su temperatura de transición vítrea. Por otro lado, no se conoce el uso de procesos de imidización para la preparación de materiales poliméricos foto-activos.
45 50

El Documento de Patente Europea de Número EP 0 549 922 se refiere a polimetacrilamidas N-aril-sustituidas con un índice de acidez reducido y un índice de amarilleamiento mejorado, que se pueden usar como materiales de moldeo procesables de manera termoplástica de alta resistencia a la distorsión por calor.

El Documento de Patente Europea de Número EP 0 982 320 se refiere a polímeros absorbentes de luz para la formación de revestimientos antirreflectantes para elementos de circuitos integrados por un proceso fotolitográfico.

5 El Documento de Patente Europea de Número EP 0 1 906 249 se refiere a composiciones de revestimientos subyacentes que comprenden una o más resinas que comprenden uno o más grupos de imida modificados. Tales composiciones de revestimiento son particularmente útiles como capas antirreflectantes para una capa fotorresistente sobrerrevestida.

10 El Documento de Patente Europea de Número EP 0 583 205 se refiere a una composición que comprende uno o más cromóforos aminoaromáticos en conjunción con polímeros con un grupo anhídrido o los productos de reacción del mismo. La composición es particularmente útil como un revestimiento antirreflectante subyacente con fotorresistencias microlitográficas para la absorción de radiación ultravioleta cercana o profunda.

15 El Documento de Patente Europea de Número EP 0 861 855 se refiere a un polímero absorbente de radiación con una cadena principal de copolímero que contiene unidades recurrentes con grupos ácido carboxílico o anhídrido carboxílico con un grupo cromóforo orgánico unido al grupo carboxilo a través de grupo de enlace metileno o alquileno, donde el cromóforo orgánico se une al grupo carboxilo por reacción de esterificación. Los grupos carboxilo residuales del polímero absorbente de radiación se pueden amidizar y/o imidizar opcionalmente con compuestos aromáticos con un grupo amino reactivo. Cuando se aplica una fotorresistencia sobre el revestimiento antirreflectante y se expone a la radiación tal como radiación ultravioleta profunda, se forma un patrón resistente con una elevada energía de resolución, que no resulta afectada por la presencia de las ondas en la fabricación de los elementos de circuitos integrados.

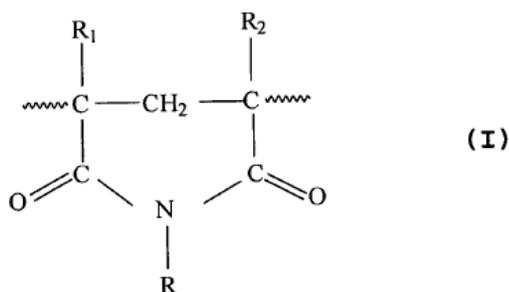
20 Un objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes descritos de la técnica conocida.

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un convertidor de espectro que comprende polímeros y copolímeros foto-activos de monómeros acrílicos que comprenden unidades de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente, preferiblemente fotoluminiscente.

25 Para los fines de la presente invención, monómeros acrílicos se refiere a compuestos monómeros tales como, por ejemplo, ácidos acrílico y metacrílico, los esteres relacionados del tipo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, etilo, butilo e isopropilo, amidas tales como acrilamidas y metacrilamidas, etc.

30 Polímeros y copolímeros adecuados según la presente invención son, por ejemplo, polímeros y copolímeros de los anteriores monómeros acrílicos, preferiblemente polímeros y copolímeros de acrilato de metilo, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, o copolímeros de dichos monómeros con monómeros aromáticos de vinilo, preferiblemente estireno, o bien del tipo estadístico o de bloque. Los polímeros y copolímeros comprenden en la cadena principal las anteriores unidades de cicloimida modificada.

Se prefieren polímeros y copolímeros de la presente invención que comprenden, en la cadena principal, la siguiente unidad de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente con la fórmula general (I):



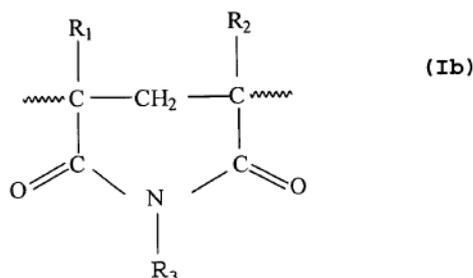
35 en donde R₁ y R₂ son H o grupos hidrocarburos, preferiblemente alifáticos, que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y más preferiblemente ambos son metilo, y R es un grupo cromóforo luminiscente, preferiblemente fotoluminiscente.

La unidad de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente con la fórmula general (I) tiene una estructura atribuible a la estructura de la glutarimida sustituida.

40 Para los fines de la presente invención, un grupo cromóforo luminiscente significa un grupo con propiedades luminiscentes, en particular fotoluminiscentes, es decir un grupo capaz de absorber radiación electromagnética con una longitud de onda dentro de una cierta región espectral y volver a emitir la energía absorbida en la forma de radiaciones con una longitud de onda dentro de una región espectral diferente.

El proceso de emisión de radiación puede tener lugar indistintamente según cualquier mecanismo de desexcitación radioactiva (fluorescencia, fluorescencia de resonancia, fluorescencia retardada, fosforescencia, etc.) y puede estar asociado con otros fenómenos foto-físicos (formación de excímeros, transferencia de energía, etc.).

5 Particularmente preferidos entre los polímeros y copolímeros adecuados para la presente invención, son los polímeros y copolímeros que comprenden, en la cadena principal, del 0,10 al 99,99 % en moles de unidades monómeras de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, del 69,99 al 0 % en moles de un monómero aromático de vinilo y del 0,01 al 5 %, preferiblemente del 0,10 al 3 % en moles de unidades de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente, consistiendo preferiblemente dichas unidades de cicloimida funcionalizada en unidades con la fórmula general (I), y del 0 al 99,89 %, preferiblemente del 1 al 90 %, en moles de unidades de cicloimida con una estructura con la fórmula general (Ib):

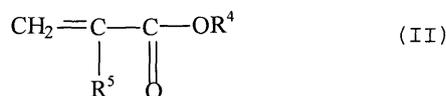


en donde los grupos R₁ y R₂ tienen el significado indicado anteriormente y el grupo R₃ consiste en H o en un grupo hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

15 Los porcentajes anteriores en moles se refieren a los moles totales de las unidades monómeras del polímero o copolímero funcionalizado.

La estructura con la fórmula general (Ib), de forma análoga a la fórmula general (I), se puede atribuir a la glutarimida.

Los acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo se refieren preferiblemente a compuestos con la fórmula general (II)

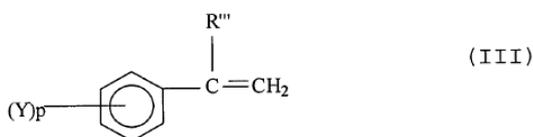


en donde:

20 R⁴ = alquilo o arilo que contiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono;

R⁵ = H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6, preferiblemente 1, átomos de carbono.

Para los fines de la presente invención, se prefieren preferiblemente los monómeros aromáticos de vinilo a los compuestos en los que al menos un grupo vinilo está unido a un anillo aromático, especialmente los incluidos en la fórmula general (III):



25 en donde R''' representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; p es cero o un número entero que varía de 1 a 5, mientras que Y representa un halógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

30 Ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo con la fórmula general (III) indicada anteriormente son: estireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, orto- y para-cloroestireno, di-, tri-, tetra- y penta- cloroestirenos y α-metilestireno.

Particularmente preferidos entre los polímeros y copolímeros, objeto de la presente invención, son los polímeros y copolímeros de metacrilato de metilo, que tienen una alta transparencia a la radiación solar y un índice de refracción característico.

Los polímeros y copolímeros de la presente invención se seleccionan preferiblemente de aquellos que tienen una alta transparencia por lo menos en la región espectral útil para un buen funcionamiento de la célula fotovoltaica acoplada con el fotoconvertidor. En particular, estos polímeros y copolímeros preferidos son transparentes a la radiación emitida desde los grupos luminiscentes presentes en la cicloimida funcionalizada.

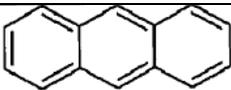
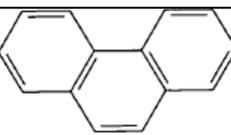
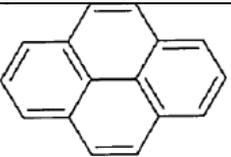
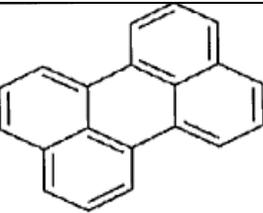
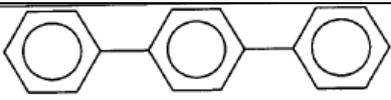
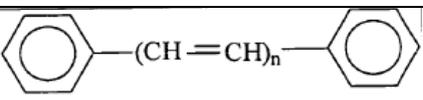
- 5 Un experto en la técnica puede seleccionar convenientemente el tipo de cromóforo luminiscente y el polímero o copolímero entre los indicados anteriormente como objeto de la presente invención, con el fin de obtener el polímero o copolímero imidizado con las propiedades más adecuadas para la aplicación final para la que se destina.

- 10 Para la preparación de los polímeros y copolímeros fotoactivos de la presente invención, es preferible usar polímeros y copolímeros basados en ésteres acrílicos como moléculas de partida. Son igualmente adecuados copolímeros ramificados de monómeros acrílicos y posibles monómeros aromáticos de vinilo con pequeñas cantidades de monómeros diacrílicos o monómeros aromáticos de divinilo, tales como el divinil benceno o el 1,2-etilenglicoldimetacrilato.

- 15 Como ya se ha especificado, para los fines de la presente invención, el grupo cromóforo luminiscente se refiere a un grupo con propiedades luminiscentes, en particular fotoluminiscentes, es decir, un grupo capaz de absorber radiación electromagnética con una longitud de onda dentro de una cierta región espectral y emitir de nuevo la energía absorbida en forma de radiaciones con una longitud de onda dentro de una región espectral diferente.

- 20 Se prefieren los grupos cromóforos que comprenden un sistema de tipo múltiple de electrones π deslocalizados, tales como, por ejemplo, los grupos que comprenden hidrocarburos aromáticos opcionalmente policondensados, preferiblemente pireno, antraceno, perileno, y derivados de los mismos, además de compuestos que contienen heterociclos aromáticos. Estos grupos pueden comprender sustituyentes con un efecto batocrómico o hipsocrómico tales como, por ejemplo, sustituyentes trifluoro-, metilo, flúor, ciano.

Los ejemplos no limitantes de los grupos cromóforos presentes en las unidades de cicloimida de los polímeros o copolímeros de la presente invención, es decir, los grupos R en la fórmula general (I), comprenden las estructuras indicadas esquemáticamente en la Tabla 1 mostrada a continuación, y los derivados sustituidos de las mismas:

| R | Fórmula | $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm) | $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm) |
|------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Antraceno |  | 350 - 400 | 400 - 450 |
| Fenantraceno |  | 330 - 380 | 380 - 440 |
| Pireno |  | 335 - 350 | 350 - 400 |
| Perileno |  | 440 - 470 | 470 - 500 |
| p-Terfenilo |  | 275 - 300 | 340 - 380 |
| 1,6-Difenil-hexatrieno |  | 350 - 400 | 450 - 500 |

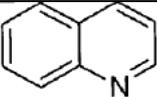
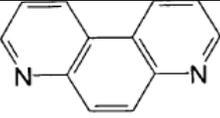
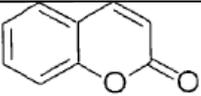
| R | Fórmula | $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm) | $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm) |
|--------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Quinolina |  | 280 - 300 | 400 - 450 |
| Fenantrolina |  | 250 - 280 | 370 - 400 |
| Cumarina |  | 300 - 350 | 400 - 550 |

Tabla 1

5 En la Tabla 1, $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ y $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ indican respectivamente los intervalos de longitud de onda del pico de la banda de excitación (absorción) y del pico de banda de emisión de cada grupo cromóforo, según el tipo y la posición del sustituyente o de los sustituyentes en el esqueleto.

La estructura indicada en la Tabla 1 puede estar unida al nitrógeno de la imida insertado en la unidad de la cicloimida en cualquiera de las posiciones disponibles en el esqueleto molecular.

10 Igualmente incluidos en el alcance de la presente invención están los grupos cromóforos con una de las anteriores estructuras moleculares sustituidas en uno o más puntos del esqueleto molecular con grupos alquilo o arilo que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, u otros sustituyentes auxocromos, con un efecto hipsocrómico o batocrómico, según lo que se conoce en la técnica.

A continuación se enumeran ejemplos típicos de grupos auxocromos:

| Auxocromo | $\Delta\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm) |
|----------------------------------|---|
| -SR ⁴ | 30 - 45 |
| 15 -NR ⁴ ₂ | 40 - 60 |
| -OR ⁴ | 10 - 30 |
| -OAr | 40 - 60 |
| -COOH | 20 - 40 |
| -CN | 15 - 25 |
| 20 -Cl | 3 - 8 |
| -R ⁴ | 4 - 6 |

en donde R⁴ representa independientemente H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y Ar un grupo aromático o heteroaromático que tiene de 5 a 10 átomos de carbono; $\Delta\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ es el cambio hipsocrómico o batocrómico.

25 Los grupos cromóforos con el solapamiento mínimo entre la banda de absorción y banda de emisión son potencialmente los más prometedores, ya que son los menos sujetos a fenómenos de auto-extinción. Los grupos cromóforos preferidos para su uso en un dispositivo convertidor de espectro según la presente invención, tienen una diferencia entre $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ y $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ de al menos 50 nm, más preferiblemente de 70 a 400 nm.

30 En la Tabla 2 mostrada a continuación se indican ejemplos no limitantes específicos de compuestos que contienen grupos cromóforos unidos a un grupo amina, adecuados para la preparación por imidización de los polímeros según la presente invención.

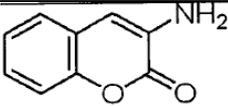
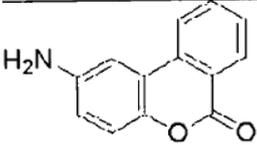
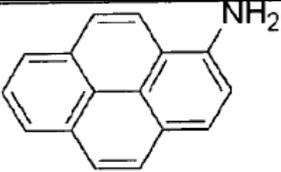
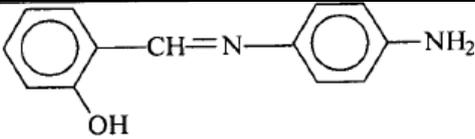
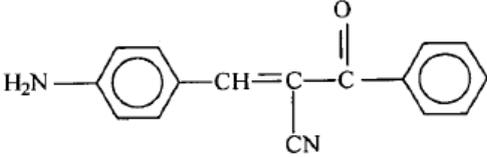
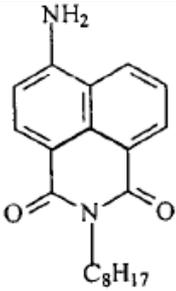
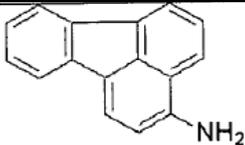
| R | Fórmula | $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm) | $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm) |
|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 3-aminocumarina |  | 325 | 450 |
| 6-amino-3,4-benzocumarina |  | 350 | 470 |
| 1-aminopireno |  | 350 | 400 |
| N-Saliciden-4-aminoanilina |  | 380 | 580 |
| α -Benzoil-4-aminocinnamonitrilo |  | 420 | 630 |
| 5-amino-1,8-(N-octil)naftalimida |  | 380 | 470 |
| 3-aminofluoranteno |  | 380 | |

Tabla 2

En la Tabla 2, $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ y $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ indican respectivamente la longitud de onda pico de la banda de excitación (absorción) y de la banda de emisión de cada grupo cromóforo.

- 5 A diferencia de los convertidores de espectro de polímeros conocidos en el estado de la técnica en los que las especies cromóforas se dispersan en la matriz polimérica, en los polímeros y copolímeros fotoactivos según la presente invención, los grupos cromóforos están químicamente unidos a la cadena polimérica. En particular, los grupos cromóforos están unidos como grupos sustituyentes a un átomo de nitrógeno de la imida insertada en una estructura del tipo cicloimida, preferiblemente diferente de la estructura maleimida, más preferiblemente con la estructura de anillo de la glutarimida.
- 10

La concentración total de los grupos cromóforos en el interior del polímero o copolímero varía del 0,01 al 10 %, preferiblemente del 0,01 al 5 %, más preferiblemente del 0,1 al 3 %, en moles con respecto a los moles totales de la unidades monómeras del polímero o copolímero funcionalizado.

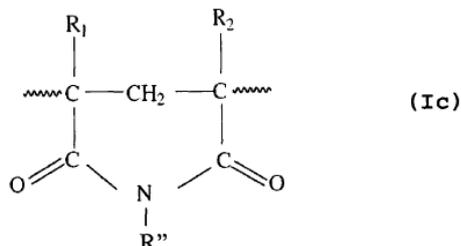
5 Con el fin de reducir la extinción óptica (auto-absorción) y obtener una eficiencia de conversión óptima, la cantidad de grupos cromóforos en el polímero se selecciona convenientemente de modo que la concentración aumenta con un aumento en la diferencia entre la λ de absorción y la λ de emisión.

10 Los átomos de nitrógeno de la imida que no están sustituidos por un grupo cromóforo pueden estar total o parcialmente sustituidos por hidrógeno, grupos alquilo y/o grupos fenilo. Como se sabe, la presencia de grupos imida N-sustituida con H, grupos del tipo alquilo o fenilo, aumentan la estabilidad de los polímeros y copolímeros que los contienen, en particular, aumentan su temperatura de transición vítrea (Tg).

Los polímeros y copolímeros de la presente invención tienen una excelente estabilidad térmica y una viscosidad intrínseca en tetrahidrofurano (THF) a 30 °C que varía de 0,01 a 7 dl/g, preferiblemente de 0,2 a 2 dl/g.

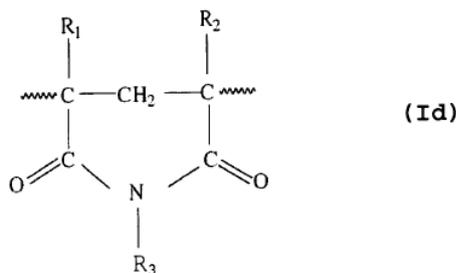
15 Estos compuestos son capaces de absorber radiación solar con una cierta energía y emitir radiaciones luminiscentes con una energía menor (mayor de longitud de onda), o incluso a una energía mayor (menor longitud de onda), en función del cromóforo unido a la cicloimida en el esqueleto del polímero. Los polímeros o copolímeros de la presente invención por lo tanto se pueden usar ventajosamente para la preparación de los convertidores de espectro del tipo convertidor descendente o del tipo convertidor ascendente, que a su vez se pueden usar para mejorar los rendimientos de los dispositivos solares. Se prefieren convertidores de espectro del tipo convertidor descendente.

20 Un segundo objeto de la presente invención se refiere a polímeros y/o copolímeros que comprenden del 0,10 al 99,99 % en moles de unidades monómeras de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, del 69,99 al 0 % de un monómero aromático de vinilo, del 0,10 al 10,0 % en moles de unidades de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente con la fórmula general (Ic):



25 en donde R_1 y R_2 son H o grupos hidrocarburos, preferiblemente alifáticos, que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y R'' es un grupo cromóforo luminiscente,

y del 1 al 90 %, en moles de unidades de cicloimida con la estructura de la fórmula general (Id),



en donde los grupos R_1 y R_2 tienen el significado indicado anteriormente y el grupo R_3 es H o un grupo hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;

30 refiriéndose los anteriormente mencionados porcentajes en moles a los moles totales de unidades monómeras del polímero o copolímero funcionalizado.

Incluso más preferiblemente, en los polímeros y copolímeros del tipo anterior, la concentración total de los grupos cromóforos R'' en el interior del polímero o copolímero varía del 0,10 al 5 %, preferiblemente del 0,10 al 3 %, en moles en relación a los moles totales de unidades monómeras del polímero o copolímero funcionalizado.

Dicho grupo cromóforo R" se selecciona lo más preferiblemente de entre las clases de hidrocarburos cíclicos aromáticos conjugados o policondensados, teniendo preferiblemente de 6 a 24 átomos de carbono en el esqueleto conjugado o aromático, y teniendo los compuestos que contienen heterocíclicos aromáticos al menos 5, preferiblemente de 6 a 20, átomos de carbono.

5 Los convertidores de espectro son dispositivos conocidos en la técnica y se producen industrialmente, por lo general asociados con una o más células fotovoltaicas u otro dispositivo óptico, que normalmente comprenden las placas o prismas que contienen los grupos cromóforos fotoluminiscentes del tipo descrito anteriormente. Los polímeros y copolímeros de la presente invención se pueden obtener en forma estratificada, por ejemplo, en placas, o en la forma de prismas o lentes, y se usan en la producción de dichos convertidores.

10 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un dispositivo solar que contiene un convertidor de espectro que comprende uno o más polímeros y/o copolímeros imidizados funcionalizados descritos anteriormente. Un dispositivo solar según la presente invención comprende típicamente una o más células fotovoltaicas dispuestas en los bordes de una placa producida con el polímero o copolímero imidización según la presente reivindicación 1.

15 Un objeto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de los anteriores polímeros y copolímeros fotoactivos de monómeros acrílicos que comprenden unidades de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo, comprendiendo dicho proceso la reacción de imidización de un polímero o copolímero de monómeros acrílicos con una amina y/o amida N-sustituída con al menos un grupo cromóforo luminiscente con la formación, en la cadena principal de dicho polímero o copolímero, de unidades de cicloimida N-funcionalizada con dicho grupo cromóforo luminiscente. Dicha reacción de imidización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura mayor que el punto de fusión del polímero o copolímero.

En el proceso según la invención, los grupos cromóforos se pueden en consecuencia introducir en la cadena del polímero a través de una reacción de imidización efectuada en el polímero o copolímero después de su síntesis. Esto significa que se efectúa una modificación posterior a la reacción de síntesis del polímero o copolímero de partida, usando reactivos con grupos amina o amida N-sustituída con grupos cromóforos.

25 Polímeros y copolímeros que son adecuados para esta reacción de modificación son en particular los polímeros y copolímeros de compuestos monómeros, tales como ácido acrílico y metacrílico, y los de monómeros acrílicos con la fórmula (II), en particular, los polímeros y copolímeros de acrilato de metilo, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, o los copolímeros de dichos monómeros con los monómeros aromáticos de vinilo de fórmula (III), especialmente estireno, del tipo estadístico y de bloque.

30 Particularmente preferidos, entre los polímeros y copolímeros de la presente invención, son los polímeros y copolímeros formados por acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo con la fórmula (II) que comprenden del 30 al 100 % en moles de unidades monómeras de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, del 70 al 0 % de un monómero aromático de vinilo con la fórmula (III). Ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo con la fórmula general anterior son: estireno; metilestireno; mono-, di-, tri-, tetra- y penta- cloroestireno; y los correspondientes α -metilestirenos.

35 Para la reacción de imidización, se pueden adoptar los reactivos conocidos que se usan normalmente para este tipo de reacción en el estado de la técnica. Es posible, por ejemplo, usar los reactivos descritos en los Documentos de Patente de Números IT1201137, IT1224419 o IT1227704 modificados adecuadamente para tener al menos un grupo amina o amida N-sustituída con una especie cromófora.

40 Los reactivos preferidos para los fines de la presente invención son compuestos que contienen los grupos cromóforos enumerados en la Tabla 1. Particularmente preferidos son los reactivos enumerados en la Tabla 2, en particular 6-amino-3,4-benzocumarina, 3-aminocumarina y 1-aminopireno, que están unidos a la cadena del polímero formando imidas cíclicas en la cadena polimérica, estando dichas imidas N-sustituídas con un grupo cromóforo.

45 Con el fin de aumentar la estabilidad de los polímeros y copolímeros imidizados así obtenidos, el proceso según la presente invención puede comprender una imidización adicional del polímero o copolímero funcionalizado con grupos cromóforos.

50 La imidización se obtiene por reacción del polímero o copolímero con reactivos que tienen grupos amina o amida N-sustituída con H, grupos alquilo o grupos fenilo. Esta segunda reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones de temperatura y presión que en la reacción de funcionalización del copolímero con los reactivos que tienen grupos cromóforos. La reacción se puede llevar a cabo opcionalmente contemporáneamente con la funcionalización con el grupo cromóforo, haciendo reaccionar una mezcla de las dos aminas en las proporciones deseadas.

55 También es posible en esta reacción usar reactivos de imidización conocidos en la técnica, N-sustituídos adecuadamente con hidrógeno, grupos alquilo o fenilo. Entre los compuestos reactivos que se pueden usar son particularmente preferidos benzanilida, formanilida, urea, dimetilurea, difenilurea o acetamidofenol.

Las reacciones de imidización anteriores se pueden llevar a cabo en extrusoras, mezcladoras o en equipos similares equipados adecuadamente con dispositivos de desgasificación, a partir del polímero o copolímero en estado fundido o a partir del polímero o copolímero disuelto en un disolvente polar de alto punto de ebullición adecuado, tal como, por ejemplo, dimetilformamida (DMF) o dimetilacetamida (DMA).

- 5 Según ciertos métodos conocidos, es posible opcionalmente efectuar la imidización en presencia de un catalizador ácido, que permite que la reacción se lleve a cabo a temperaturas más bajas y favorece el uso de disolventes de menor elevado punto de ebullición. Los catalizadores adecuados para el propósito son, por ejemplo, cloruro de amonio, tetrafluoroborato de amonio, cloruro de cinc, acetato de cinc, ácido clorhídrico, ácido p-toluen sulfónico, cloruro de aluminio.
- 10 La reacción de imidización del proceso según la presente invención se lleva a cabo preferiblemente manteniendo el polímero o copolímero en estado fundido. La temperatura de reacción varía típicamente de 150 °C a 350 °C, preferiblemente de 190 a 280 °C, mientras que la presión de reacción varía preferiblemente de 1 kPa a 1 MPa, más preferiblemente de 10 a 500 kPa.
- 15 El proceso según la presente invención tiene varias ventajas con respecto a los procesos de preparación de los convertidores de espectro basados en polímeros conocidos en el estado de la técnica. En particular, el proceso permite que los grupos cromóforos se introduzcan de forma estable en una matriz polimérica, garantizando su distribución homogénea en el polímero y, al mismo tiempo, evitando los fenómenos de segregación.
- 20 Además, como el proceso según la invención se basa en una reacción posterior a la imidización, preferiblemente en estado fundido, con aminas o amidas N-sustituidas con grupos cromóforos, se evita la síntesis complicada de monómeros funcionalizados con grupos cromóforos que se someten a continuación a co-polimerización con otros monómeros que no tienen estos grupos.
- Finalmente, con el proceso según la invención, es posible preparar polímeros o copolímeros térmicamente estables, al seguir la primera imidización (con reactivos funcionalizados con grupos cromóforos) por una segunda imidización con reactivos que comprenden aminas o amidas N-sustituidas con hidrógeno, alquilo y/o fenilo.
- 25 Los siguientes ejemplos de realización se proporcionan con fines puramente ilustrativos de la presente invención, y no se deben considerar como limitantes de su alcance de protección.

Método de caracterización de los copolímeros

- 30 Los polímeros según la presente invención se caracterizaron por medio de espectroscopia UV-VIS-NIR, espectroscopia IR, espectroscopia de fotoluminiscencia, análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés) y a través de la determinación de los siguientes parámetros: viscosidad inherente (en THF), temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura límite de estabilidad (SLT, de sus siglas en inglés) y el porcentaje de funcionalización del polímero o copolímero con los grupos cromóforos.
- 35 La T_g se determinó usando un calorímetro diferencial. El T_g es la temperatura correspondiente al punto de flexión que aparece en el termograma cuando la capacidad térmica de la muestra varía bruscamente; la velocidad de aumento de la temperatura era de 20 °C/minuto y la medición se efectuó después de un primer calentamiento a 200 °C y posterior enfriamiento.
- El análisis TGA se llevó a cabo aumentando gradualmente la temperatura de 50° a 300 °C (con una velocidad de térmica de 20 °C/minuto) en nitrógeno y registrando de forma continuada la variación del peso de la muestra.
- 40 La temperatura límite de estabilidad (SLT), expresada en °C, se determinó como la temperatura correspondiente a una pérdida de peso del TGA del 5 %.

Ejemplo 1

- 45 Se cargaron 20 g de un copolímero que contenía un 98 % en peso de metacrilato de metilo y un 2 % en peso de metacrilato de metilo, con una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a 118,0 °C, un TGA igual al 3,0 %, una SLT igual a 315 °C y una viscosidad inherente igual a 0,34 dl/g (en THF a 30 °C), y 100,0 mg (0,5 mmol) de 6-amino-3,4-benzocumarina, en una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de vidrio equipado con un agitador y ventilación para los componentes volátiles. La mezcla se calentó gradualmente a su punto de fusión y, posteriormente, a 200 °C. La reacción se continuó a esta temperatura durante 3 horas y después se enfrió en nitrógeno; se diluyó el producto de reacción en bruto con 50 ml de diclorometano, obteniendo una disolución de la que se recuperó el polímero por coagulación con metanol. El copolímero así imidizado se filtró y se secó a vacío a 60 °C. El espectro IR se registró
- 50 con un espectrómetro de FT-IR Nicolet Nexus dentro de un intervalo espectral de 4.000-400 cm^{-1} (64 barridos, resolución igual a 2 cm^{-1}). En el espectro IR, la presencia de bandas de absorción con una longitud de onda correspondiente a 1.777, 1.640 y 1.323 cm^{-1} confirmó la funcionalización completa del copolímero.

- 5 Por comparación con una curva de calibración preparada adecuadamente, las absorciones a 350 nm y 2.904 nm observadas en el espectro UV-VIS-NIR, permitieron determinar un porcentaje de funcionalización igual a aproximadamente 0,2 % en moles. Los espectros UV-VIS-NIR se registraron dentro de un intervalo espectral de 190-3.200 nm con un instrumento λ 19 de Perkin Elmer (espectrofotómetro de doble haz y doble monocromador, velocidad de barrido de 120 nm/min y paso de 1 nm).
- 10 El espectro de fotoluminiscencia de una película de copolímero funcionalizado con un espesor igual a 250 micras se obtuvo por excitación de la muestra con una radiación de 385 nm. El espectro se registró con un espectrofluorímetro Spex Fluorolog 2 con una fuente de Xe de 450 W, equipado con un monocromador doble de excitación y emisión, que funcionaba con todas las aberturas correspondientes a 1,0 nm de ancho de banda. El copolímero funcionalizado muestra una banda intensa de fluorescencia centrada a 480 nm, estando esta manifestación completamente ausente en el espectro de la película del copolímero no funcionalizado obtenido bajo condiciones idénticas. Esto confirma las propiedades fotoactivas de conversión descendente conferidas al copolímero por la funcionalización con 6-amino-3,4-benzocumarina.
- Ejemplo 2
- 15 Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 1, usando 80,7 mg (0,5 mmoles) de 3-aminocumarina en sustitución de la 6-amino-3,4-benzocumarina.
- Ejemplo 3
- Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 1, usando 108,5 mg (0,5 mmoles) de 1-aminopireno en sustitución de la 6-amino-3,4-benzocumarina.
- 20 Ejemplo 4
- Se cargaron 20 g de un copolímero que contenía un 56 % en peso de estireno y un 44 % en peso de metacrilato de metilo, con una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a 102,8 °C, un TGA igual al 0,38 %, una SLT igual a 375 °C y una viscosidad inherente igual a 0,52 dl/g (en THF a 30 °C), y 92,8 mg (0,4 mmol) de 6-amino-3,4-benzocumarina, en una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de vidrio equipado con un agitador y ventilación para los componentes volátiles. La mezcla se calentó gradualmente a su punto de fusión y, posteriormente, a 200 °C. La reacción se continuó a esta temperatura durante 3 horas y luego se enfrió en nitrógeno; se diluyó el producto de reacción en bruto con 50 ml de THF, obteniéndose una disolución de la que se recuperó el polímero por coagulación con metanol. El copolímero así imidizado se filtró y se secó a vacío a 100 °C.
- 25 Ejemplo 5
- 30 Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 4, usando 64,5 mg (0,4 mmoles) de 3-aminocumarina en sustitución de la 6-amino-3,4-benzocumarina.
- Ejemplo 6
- Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 4, usando 87,0 mg (0,4 mmoles) de 1-aminopireno en sustitución de la 6-amino-3,4-benzocumarina.
- 35 Ejemplo 7
- Se cargaron 20 g de un copolímero que contenía un 40 % en peso de estireno y un 60 % en peso de metacrilato de metilo, con una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a 105,7 °C, un TGA igual al 0,36 %, una SLT igual a 365 °C y una viscosidad inherente igual a 0,61 dl/g (en THF a 30 °C), y 126,6 mg (0,6 mmol) de 6-amino-3,4-benzocumarina, en una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de vidrio equipado con un agitador y ventilación para los componentes volátiles. La mezcla se calentó gradualmente a su punto de fusión y, posteriormente, a 200 °C. La reacción se continuó a esta temperatura durante 3 horas y luego se enfrió en nitrógeno; se diluyó el producto de reacción en bruto con 50 ml de THF, obteniéndose una solución de la que se recuperó el polímero por coagulación con metanol. El copolímero así imidizado se filtró y se secó a vacío a 100 °C.
- 40 Ejemplo 8
- 45 Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 7, usando 96,7 mg (0,6 mmoles) de 3-aminocumarina en sustitución de la 6-amino-3,4-benzocumarina.
- Ejemplo 9
- Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 7, usando 130,4 mg (0,6 mmoles) de 1-aminopireno en sustitución de la 6-amino-3,4-benzocumarina.

Ejemplo 10

Se cargaron 20 g de un copolímero que contenía un 98 % en peso de metacrilato de metilo y un 2 % en peso de metacrilato de metilo, con una temperatura de transición vítrea (Tg) igual a 118,0 °C, un TGA igual al 3,0 %, una SLT igual a 315 °C y una viscosidad inherente igual a 0,34 dl/g (en THF a 30 °C), y 100,0 mg (0,5 mmol) de 6-amino-3,4-benzocumarina, en una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de vidrio equipado con un agitador y ventilación para los componentes volátiles. La mezcla se calentó gradualmente a su punto de fusión y, posteriormente, a 200 °C. Después de 3 horas de reacción bajo estas condiciones se añadieron 12 g (0,1 moles) de benzamida, en una atmósfera de nitrógeno, y la temperatura se llevó a 235 °C. La reacción se continuó durante otras 3 horas y luego la mezcla se enfrió en nitrógeno; se diluyó el producto de reacción en bruto con 50 ml de diclorometano, obteniendo una solución de la que se recuperó el polímero por coagulación con metanol. El copolímero así imidizado se filtró y se secó a vacío a 100 °C.

El copolímero tiene una Tg igual a 154 °C y un TGA igual al 0,2 %.

Ejemplo 11

Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 10, usando 12 g (0,1 moles) de formanilida en sustitución de la benzamida.

El copolímero tiene una Tg igual a 170 °C y un TGA igual al 0,8 %.

Ejemplo 12

Se cargaron 20 g de un copolímero que contenía un 56 % en peso de estireno y un 44 % en peso de metacrilato de metilo, con una temperatura de transición vítrea (Tg) igual a 102,8 °C, un TGA igual al 0,38 %, una SLT igual a 375 °C y una viscosidad inherente igual a 0,52 dl/g (en THF a 30 °C), y 92,8 mg (0,4 mmol) de 6-amino-3,4-benzocumarina, en una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de vidrio equipado con un agitador y ventilación para los componentes volátiles. La mezcla se calentó gradualmente a su punto de fusión y, posteriormente, a 200 °C. Después de 3 horas de reacción bajo estas condiciones se añadieron 5,3 g (0,04 moles) de benzamida, en una atmósfera de nitrógeno, y la temperatura se llevó a 235 °C. La reacción se continuó durante otras 3 horas y luego la mezcla se enfrió en nitrógeno; se diluyó el producto de reacción en bruto con 50 ml de THF, obteniéndose una disolución de la que se recuperó el polímero por coagulación con metanol. El copolímero así imidizado se filtró y se secó a vacío a 100 °C.

El copolímero tiene una Tg igual a 113 °C, un TGA igual al 1,0 %, una SLT igual a 395 °C y una viscosidad inherente de 0,48 dl/g.

Ejemplo 13

Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 12, usando 3,5 g (0,04 moles) de 1,3-dimetilurea en sustitución de la benzamida.

El copolímero tiene una Tg igual a 115 °C, un TGA igual al 0,82 %, una SLT igual a 400 °C y una viscosidad inherente de 0,48 dl/g.

Ejemplo 14

Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 12, usando 8,5 g (0,04 moles) de 1,3-difenilurea en sustitución de la benzamida.

El copolímero tiene una Tg igual a 122 °C, un TGA igual al 0,28 %, una SLT igual a 400 °C y una viscosidad inherente de 0,49 dl/g.

Ejemplo 15

Se cargaron 20 g de un copolímero que contenía un 40 % en peso de estireno y un 60 % en peso de metacrilato de metilo, con una temperatura de transición vítrea (Tg) igual a 105,7 °C, un TGA igual al 0,36 %, una SLT igual a 365 °C y una viscosidad inherente igual a 0,61 dl/g (en THF a 30 °C), y 126,6 mg (0,6 mmol) de 6-amino-3,4-benzocumarina, en una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de vidrio equipado con un agitador y ventilación para los componentes volátiles. La mezcla se calentó gradualmente a su punto de fusión y, posteriormente, a 200 °C. Después de 3 horas de reacción bajo estas condiciones se añadieron 7,3 g (0,06 moles) de benzamida, en una atmósfera de nitrógeno, y se llevó la temperatura a 235 °C. La reacción se continuó durante otras 3 horas y luego la mezcla se enfrió en atmósfera de nitrógeno; se diluyó el producto de reacción en bruto con 50 ml de THF, obteniéndose una disolución de la que se recuperó el polímero por coagulación con metanol. El copolímero así imidizado se filtró y se secó a vacío a 100 °C.

El copolímero tiene una Tg igual a 131,4 °C, un TGA igual al 1,19 %, una SLT igual a 400 °C y una viscosidad inherente de 0,48 dl/g.

Ejemplo 16

- 5 Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 15, usando 5,2 g (0,06 moles) de 1,3-dimetilurea en sustitución de la benzamida.

El copolímero tiene una Tg igual a 117 °C, un TGA igual al 1,82 %, una SLT igual a 400 °C y una viscosidad inherente de 0,48 dl/g.

Ejemplo 17

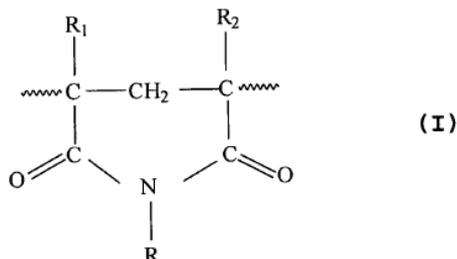
- 10 Se obtuvo un copolímero imidizado funcionalizado con grupos cromóforos según el mismo proceso que en el Ejemplo 15, usando 12,7 g (0,06 moles) de 1,3-difenilurea en sustitución de la benzamida.

El copolímero tiene una Tg igual a 124 °C, un TGA igual al 0,28 %, un SLT igual a 400 °C y una viscosidad inherente de 0,49 dl/g.

REIVINDICACIONES

1.- El convertidor de espectro que comprende uno o más polímeros y copolímeros fotoactivos de monómeros acrílicos que comprenden unidades de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente, preferiblemente fotoluminiscente.

- 5 2.- El convertidor de espectro según la reivindicación 1, en donde dichas unidades de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente tienen la fórmula general (I)



en donde R_1 y R_2 son H o grupos hidrocarburos, preferiblemente alifáticos, que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y más preferiblemente son ambos metilo, y R es un grupo cromóforo luminiscente, preferiblemente fotoluminiscente.

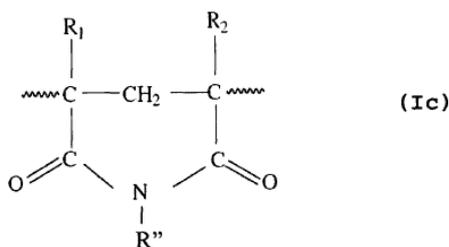
- 10 3.- El convertidor de espectro según la reivindicación 1 o 2, en donde el grupo cromóforo R se selecciona entre las clases de hidrocarburos cíclicos aromáticos conjugados o policondensados, o compuestos que contienen heterociclos aromáticos con al menos 5, preferiblemente de 5 a 20, átomos de carbono, en donde el átomo de N de la imida está unido a un átomo de carbono en el esqueleto aromático o heterocíclico.

- 15 4.- El convertidor de espectro según la reivindicación 3, en donde dicho grupo R está sustituido en uno o más átomos de carbono aromáticos o heterocíclicos con un resto orgánico que tiene de 1 a 10, preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono.

5.- El convertidor de espectro según una de las reivindicaciones de la 1 a la 4, en donde dicho grupo cromóforo luminiscente tiene una diferencia entre $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ y $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ de al menos 50 nm, más preferiblemente de 70 a 400 nm.

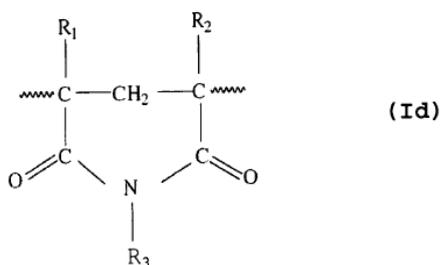
- 20 6.- El dispositivo solar que comprende un convertidor de espectro según una o más de las reivindicaciones anteriores de la 1 a la 5.

7.- Los polímeros y copolímeros comprenden del 0,10 al 99,99 % en moles de unidades monómeras de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, del 69,99 al 0 % de un monómero aromático de vinilo, del 0,10 al 10,0 % en moles de unidades de cicloimida funcionalizada con al menos un grupo cromóforo luminiscente con la fórmula general (Ic):



- 25 en donde R_1 y R_2 son H o grupos hidrocarburos, preferiblemente alifáticos, que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y R'' es un grupo cromóforo luminiscente,

y del 1 al 90 %, en moles de unidades de cicloimida con la estructura de la fórmula general (Id),



en donde los grupos R_1 y R_2 tienen el significado indicado anteriormente y el grupo R_3 es H o un grupo hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;

5 refiriéndose los porcentajes anteriormente mencionados en moles a los moles totales de unidades monómeras del polímero o copolímero funcionalizado.

8.- Los polímeros y copolímeros según la reivindicación 7, en donde la concentración total de los grupos cromóforos R'' en el interior del polímero o copolímero varía del 0,10 al 5 %, preferiblemente del 0,10 al 3 %, en moles en relación a los moles totales de unidades monómeras del polímero o copolímero funcionalizado.

10 9.- Los polímeros y copolímeros según la reivindicación 7 u 8, en donde dicho grupo cromóforo R'' se selecciona de entre las clases de hidrocarburos cíclicos aromáticos conjugados o policondensados, que tienen preferiblemente de 6 a 24 átomos de carbono en el esqueleto conjugado o aromático, y los compuestos contienen heterociclos aromáticos con al menos 5, preferiblemente de 6 a 20, átomos de carbono.

15 10.- El proceso para la preparación de los polímeros y copolímeros fotoactivos según cualquiera de las reivindicaciones de la 7 a la 9, que comprende la reacción de un polímero o copolímero de monómeros acrílicos con una amina y/o amida N-sustituida con al menos un grupo cromóforo luminiscente R' o R'' para formar, en la cadena principal de dicho polímero o copolímero, unidades de cicloimida N-funcionalizada con dicho grupo cromóforo luminiscente;

comprendiendo además la reacción del polímero o copolímero con un reactivo que tiene un grupo amina N-sustituida con H, grupos alquilo o grupos fenilo.

20 11.- El proceso según la reivindicación 10, en donde la reacción de la imidización se lleva a cabo a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del polímero o copolímero.

12.- El proceso según la reivindicación 10, en donde dicho reactivo con un grupo amina es amoniaco o una amina alifática primaria o aromática que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10, átomos de carbono.